

0-787221

На правах рукописи

**ГАЙФУЛЛИН РУСЛАН АНВАРОВИЧ**



**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЦИКЛОГЕКСАНОНА  
НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД  
ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА И ОКСИДА ПРОПИЛЕНА**

**05.17.04 – Технология органических веществ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Казань – 2011**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Радушев Александр Васильевич

доктор технических наук, профессор  
Петухов Александр Александрович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева» г. Москва.

Защита состоится «27» апреля 2011 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседания Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «26» апреля 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000675877

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского государственного технологического университета. Режим доступа <http://www.kstu.ru>

Ученый секретарь диссертационного совета *Черезова* Е.Н. Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В процессе совместного получения стирола и оксида пропилена (СОП) на заводе стирола и полиэфирных смол ОАО «Нижнекамскнефтехим» образуется около 6 т/ч пероксидсодержащих сточных вод. Источником образования наиболее загрязненного пероксидами локального стока (3,4 т/ч), служат воды от промывки оксидата этилбензола. Промывные воды содержат пероксид водорода и гидропероксид этилбензола. Концентрация пероксидных соединений достигает 1,4 моль/л или 48 г/л в пересчете на пероксид водорода.

Пероксиды, вследствие своей высокой химической активности, крайне отрицательно влияют на процесс биологической очистки сточных вод, поскольку оказывают губительное действие на микрофлору. В связи с этим, данный локальный сток, как и ряд других стоков производства СОП, утилизируется методом сжигания. Этот метод не может рассматриваться как экономически оправданный и экологически безопасный, поскольку стоки сжигаются с дополнительными затратами энергии и при этом образуются еще более опасные для окружающей среды продукты в виде золы и шлаков, требующие специальных мер по утилизации. К недостаткам метода огневого обезвреживания следует отнести и то, что при сжигании безвозвратно теряются ценные вещества, содержащиеся в сточных водах. Только за сутки уничтожается до 2 тонн пероксида водорода в пересчете на 100%-ный. В связи с этим, становится актуальным решение задачи рационального использования ценных компонентов сточных вод и замена метода утилизации сточных вод сжиганием, на экологически чистые и экономичные методы утилизации.

Наиболее целесообразной представляется комплексная утилизация пероксидсодержащих сточных вод производства СОП, обеспечивающая охрану окружающей среды и ресурсосбережение.

Актуальность проблемы подтверждена включением ее в федеральную целевую программу «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по теме: «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (государственный контракт № 02.740.11.0029).

**Цель работы** - обоснование разработки технологий получения пероксида кальция и пероксида циклогексанона на основе пероксидсодержащих сточных вод производства СОП и способа удаления пероксидных примесей до уровня их остаточных концентраций в воде допустимого для направления стоков на биоочистку.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- получить данные о составе примесей пероксидсодержащих сточных вод, образующихся при отмывке оксидата этилбензола;

- обосновать возможность применения пероксидсодержащих сточных вод производства СОП в качестве источника пероксида водорода для синтеза пероксида кальция и пероксида циклогексанона и определить оптимальные условия их получения;
- провести сопоставительное исследование методов удаления пероксидных соединений из сточных вод производства СОП;
- разработать способ очистки сточных вод от пероксидных соединений, обеспечивающий достижение уровня остаточных концентраций пероксидов в воде допустимого для направления стоков на биоочистку;
- выполнить тепловые расчеты и составить принципиальные технологические схемы процессов разложения пероксидов, а также синтеза пероксида кальция и пероксида циклогексанона.

### **Научная новизна.**

Установлено, что продуктом взаимодействия циклогексанона с пероксидом водорода в среде сточных вод является 1,1 – дигидроксидициклогексилпероксид. Примеси сточных вод нейтрального характера (окись пропилена, метилэтилкетон, пропиленгликоль, этилбензол, метилфенилкарбинол и ацетофенон) не оказывают влияния на взаимодействие пероксида водорода с циклогексаном. Низкомолекулярные органические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая) увеличивают скорость реакции за счет образования водородных связей с циклогексаном.

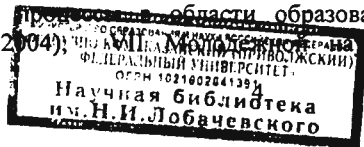
**Практическая значимость.** Разработана технология удаления пероксидов из сточных вод производства СОП, позволяющая снизить токсичность стоков и сохранить окислительную активность микрофлоры биологических очистных сооружений. Предложенная технология прошла испытание в лаборатории сточных вод НПЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Показана возможность использования пероксида водорода, содержащегося в сточных водах производства СОП, в качестве исходного сырья для получения пероксидов кальция и циклогексанона. Замена гидроксида натрия гидроксидом кальция на стадии щелочного разложения пероксидов позволяет сохранить высокую степень освобождения стока от пероксидов. При синтезе  $\text{CaO}_2$  и пероксида циклогексанона полезно используется соответственно до 60% и до 70% пероксида водорода, содержащегося в сточных водах.

Установлена возможность концентрирования пероксидных соединений в сточных водах и использования концентратов для получения пероксида циклогексанона.

Выполнены тепловые расчеты и предложены технологические схемы процессов разложения пероксидов и синтеза пероксидов кальция и циклогексанона.

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались на Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2002» (Нальчик, 2002); Межрегиональной научно-практической конференции «Инновационные процессы в области образования, науки и производства» (Нижнекамск, 2004); Чувашской государственной школе-конференции по



органической химии. (Екатеринбург, 2004); III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005); Школе-конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2006); III Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» Экология-2006 (Уфа, 2006); II Межрегиональной конференции «Промышленная экология и безопасность» (Казань, 2007); XII Международной научно-практической конференции «Экономика природопользования и природоохраны» (Пенза, 2009); II научно-практической конференции «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов» (Санкт-Петербург, 2009).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано научных трудов - 18, в том числе 5 статей в изданиях из перечня, рекомендуемого ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений, содержит список литературы из 118 наименований. Текст изложен на 158 страницах, иллюстрирован 31 рисунком и включает 38 таблиц.

Автор выражает признательность доценту кафедрой Общей химической технологии КГТУ, кандидату химических наук Преображенской Татьяне Николаевне за ценные советы и критические замечания по работе.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы его цель и задачи, охарактеризована научная новизна, изложена практическая значимость результатов исследования, приведены данные об апробации и публикациях.

### **Глава 1. Утилизация сточных вод, содержащих пероксидные соединения**

В главе проанализированы, возможные механизмы реакций разложения пероксида водорода и гидропероксидов, опубликованные в зарубежной и отечественной литературе. Дана краткая характеристика методам очистки сточных вод от пероксидных соединений. На основании анализа литературных источников сделан вывод, что, проблема утилизации пероксидсодержащих сточных вод в настоящее время сводится, главным образом, к очистке стоков от пероксидов путем их разложения. Общим выводом из литературного обзора является заключение о целесообразности разработки, наряду с процессом удаления пероксидных примесей, процессов утилизации пероксидсодержащих сточных вод производства СОП путем получения на их основе товарных продуктов. Анализ существующих методов синтеза пероксидов на основе  $H_2O_2$  показал, что использование пероксидсодержащих стоков производства СОП в качестве вторичного материального ресурса, содержащего пероксид водорода,

наиболее доступно для получения практически нерастворимых в воде и легко выделяемых из водной среды пероксидов кальция и циклогексанола.

## Глава 2. Объект и методы исследования

В этой главе приведена характеристика сточных вод, образующихся на стадии окисления этилбензола, дано обоснование выбора объекта исследования, а также приведены физико-химические свойства и характеристики используемых в работе веществ. Описано оборудование, рассмотрены методы анализа и исследования, которые применялись при выполнении работы.

Локальные сточные воды производства СОП, отводимые со стадии окисления этилбензола, образуются в результате:

- 1) нейтрализации органических кислот, содержащихся в возвратном этилбензоле стадии окисления, водным раствором NaOH (сток Е-120);
- 2) нейтрализации абгазов водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сток Н-129);
- 3) нейтрализации органических кислот, содержащихся в возвратном этилбензоле стадии концентрирования ГПЭБ, водным раствором NaOH (сток Н-123).
- 4) промывки оксидата водой от ионов натрия и низкомолекулярных органических кислот (сток Н-130).

На стадии окисления образуется суммарно до 6 т/ч стоков. Характеристика сточных вод приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика сточных вод, образующихся на стадии окисления этилбензола

Сток	рН	ХПК, гО <sub>2</sub> /л	[-ОО-], моль/л	Сухой остаток, г/л	Прока- ленный остаток, г/л	Щелочность, г-экв/л		Содер- жание кислот, г-экв/л	Расход, т/ч
						сильные основания	слабые основания		
Н-130	2,5-3,0	25-52	0,3-1,4	8,9-17,1	1,2-2,6	-	-	0,15-0,31	3,40
Е-120	12,0-12,3	41-60	0,1-0,3	54-89	40,0-54,5	0,38-0,84	0,4-0,56	-	1,85
Н-123	11,5-12,3	50-74	0,1-0,3	65-82	29,4-49,5	0,13-0,54	0,56-0,66	-	0,16
Н-129	9-10	1,5-5,0	0,02-0,06	33-45	30-33,7	0,14-0,43	0,45-0,58	-	0,55
Пн-133*	6-12	26-61	0,06-0,4	28-77	15-56	0-0,27	0,25-0,42	-	5,96

\* Объединенный поток сточных вод стадии окисления этилбензола

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что стоки Е-120, Е-125, Е-129, и общий поток сточных вод стадии окисления Пн-133 имеют щелочную реакцию среды, обусловленную присутствием в их составе свободной щелочи NaOH. Низкий показатель рН (2,5-3,0) стока Н-130 связан с содержанием в воде органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и бензойной). Все стоки содержат пероксидные соединения и примеси органического и неорганического происхождения, о чем свидетельствуют показатели сточных вод «Химическое потребление кислорода» и «Прокаленный остаток».

Примеси органического происхождения представляют собой продукты реакции окисления этилбензола. Неорганические примеси представлены, главным образом, пероксидом водорода и гидроксидом натрия. Стоки содержат также натриевые соли органических кислот и феноляты натрия.

Максимальное количество пероксидов содержится в стоке Н-130, получаемом при отмывке оксидата. Анализ химического состава пероксидов, выполненный полярографическим методом, показал, что сток Н-130 содержит пероксид водорода и гидропероксид этилбензола. В силу хорошей растворимости  $H_2O_2$ , его концентрация в стоке значительно превышает концентрацию ГПЭБ, имеющего ограниченную растворимость в воде. По данным анализа мольное соотношение  $H_2O_2$ :ГПЭБ = 10:1.

На основании анализа данных о локальных стоках, образующихся на стадии окисления этилбензола, в качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран сток Н-130, так как имеет наибольший расход среди локальных стоков стадии окисления, и представляет собой ресурсоценный отход, содержащий пероксид водорода.

Разложение пероксидов в среде сточных вод и синтез пероксидов кальция и циклогексанона на основе пероксидсодержащих стоков проводили в стеклянном реакторе с термостатирующей рубашкой и перемешивающим устройством. Пероксиды кальция и циклогексанона получали путем взаимодействия пероксида водорода, содержащимся в сточной воде, с сухим гидроксидом кальция и циклогексанолом соответственно.

Концентрацию пероксидов в пробах определяли методом йодометрического титрования. Анализ состава примесей сточных вод проводили на хроматографе HP6890 фирмы Hewlett-Packard с капиллярной колонкой HP-1 заполненной метилсилоксаном. В качестве газа-носителя использовали гелий. ИК – спектры образцов пероксида циклогексанона записывались на приборе Tensar 27 фирмы Bruker.

### **Глава 3. Разработка процессов утилизации пероксидсодержащих сточных вод производства СОП**

В работе исследованы два аспекта утилизации пероксидсодержащих сточных вод - обезвреживание и полезное использование пероксида водорода в качестве исходного сырья для получения пероксида кальция и пероксида циклогексанона.

#### **Освобождение сточных вод от пероксидных соединений путем разложения.**

Задача первого этапа исследования заключалась в разработке эффективного способа освобождения стока Н-130 от пероксидных соединений, до остаточной концентрации 0,001% мас. в пересчете на активный кислород, отвечающей требованиям биологической очистки.

Предварительно нами были опробованы известные методы разложения пероксидов на реальных сточных водах. Наиболее значимые результаты, полученные в каждом методе, представлены в таблице 2. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что все методы, кроме термического, обладают высокой эффективностью разложения пероксидных соединений.

**Таблица 2 - Сравнительная характеристика методов удаления пероксидных примесей из сточных вод производства СОП**

Метод удаления пероксидов	Условия проведения				Вводимые вещества	Степень очистки, % $t=60$ мин.	Примечание
	$[O-O]_0$ , моль/л	pH	$t, ^\circ C$	Особые условия метода			
Термическое разложение	0,97	3,0	90	В запаянной стеклянной ампуле	-	6,8	
Каталитическое разложение	0,97	3,0	50	Гетерогенные железосодержащие катализаторы	K-28 MST-75 Бентонитовая глина	94,1 97,3 99,5	сток загрязняется железом
Окислительно-восстановление	0,95	11,0	50	Молярное соотношение реагент: $H_2O_2 = 1:1$	$NaOCl$ $Na_2SO_3$	100 100	
Электрохимический	1,1	3,1	50	Железные электроды Плотность тока – $0,3 \text{ а/дм}^2$	-	100	электроды растворяются в стоке
Обработка УФ-излучением	0,70	12,1	25	Доза облучения – $0,16 \text{ ватт/см}^2$	$NaOH$	83,7	
Озонирование	0,89	12,0	23	Расход ОВС – $0,5 \text{ л/мин}$ $[O_3] = 6,7 \text{ мг/л}$	$NaOH$	100	
Щелочное разложение	0,86	11,0	50		$NaOH$	97,4	На произ-ве СОП имеется в наличии 20% р-р $NaOH$

Однако, поисковые работы в лабораторных условиях показали преимущество применения комбинированного метода, включающего щелочное разложение основного количества пероксидов и доочистку стока с использованием окислительно-восстановительных реакций.

Влияния щелочи на процесс разложения пероксидов исследовали вводя в сточную воду Н-130 различное количество  $NaOH$ , контролируя при этом значение pH и потенциометрически определяя концентрацию сильных и слабых оснований в реакционной смеси после введения щелочи. В экспериментах использовали 20%-ый раствор  $NaOH$  в воде.

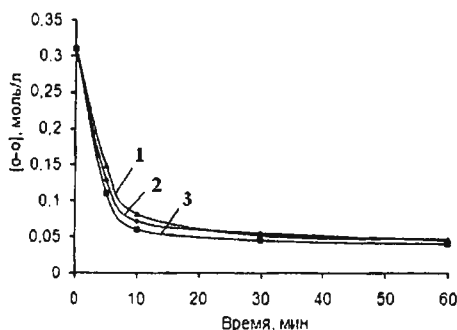
Зависимость степени разложения пероксидов от количества добавленной щелочи имеет сложный характер. Как видно из данных, представленных в таблице 3, определенная часть щелочи расходуется на нейтрализацию кислот, содержащихся в стоке; во всех опытах количество слабых оснований остается постоянным (в пределах ошибки потенциометрического титрования). Распад пероксидов начинается при появлении избытка свободной щелочи ( $pH \approx 8$ ) и усиливается при увеличении щелочности среды. Максимальной степени разложения соответствует содержание свободной щелочи  $0,1 \text{ г-экв/л}$  и значение pH близкое к 11,0.



**Таблица 3 - Разложение пероксидов в среде сточных вод**  
( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{O-O}]_0 = 0,31$  моль/л,  $\text{pH} = 3,0$ )

n/n	Соотношение [NaOH] : [пероксиды]	pH	Щелочность, г-экв/л		Степень разложения, % $\tau = 1$ час
			сильные основания	слабые основания	
1	0 : 1	3,0	-	-	0
2	0,5 : 1	7,10	-	-	0
3	0,55 : 1	8,35	0,001	0,17	13
4	0,6 : 1	9,00	0,01	0,17	23
5	0,7 : 1	10,35	0,04	0,17	85
6	0,9 : 1	11,15	0,10	0,18	87
7	1,15 : 1	11,26	0,135	0,22	83
8	1,6 : 1	12,45	0,29	0,21	78
9	2,6 : 1	12,15	0,63	0,18	45
10	5,45 : 1	12,15	1,49	0,20	15

При анализе кинетических кривых разложения пероксидов, полученных в условиях щелочности среды близкой к оптимальной, обращает на себя внимание тот факт, что после резкого снижения концентрации пероксидов в течение 10-20 минут кривая выходит на плато (рис.1); концентрация пероксидов практически перестает изменяться во времени. Величина остаточной концентрации 0,04–0,05



**Рис. 1 Кинетические кривые разложения пероксидов в среде сточных вод**  
[O-O]<sub>0</sub> = 0,31 моль/л,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  
[NaOH], моль/л: 1 – 0,22; 2 – 0,25; 3 – 0,28

раствора с концентрацией 79,6 г/л и pH 12; сульфит натрия – в виде 20%-ного водного раствора. В экспериментах использовали сток после щелочного разложения пероксидов. Полученные результаты свидетельствуют (табл. 4), что эффективному удалению остатка пероксидов соответствует высокое значение pH (10,5), температурный интервал 30-50°C и мольное соотношение [пероксиды] : [реагент] = 1:1.

моляр/л (или 0,064-0,08 % мас.  $\text{O}_{\text{акт}}$ ), мало зависит от начальной концентрации пероксидов.

Щелочное разложение позволяет на порядок снизить концентрацию пероксидных соединений. Однако их остаточная концентрация не отвечает требованиям биологической очистки. В связи с этим, для удаления остаточного количества пероксидов, стоки после щелочного разложения дополнительно обрабатывали гипохлоритом и сульфитом натрия. Гипохлорит натрия применяли в виде водного

Таблица 4 - Влияние условий проведения реакции на разложение остаточного количества пероксидов в среде сточных вод ( $[I-O-O]_0 = 0,05$  моль/л)

Мольное соотношение [пероксиды] : [реагент]	pH	t, °C	Степень разложения, % $\tau = 30$ мин	
			NaClO	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
1 : 0,5	10,5	30	68	66
1 : 1	3,9	30	-	66
	7, 8	30	88	-
	10,5	20	98	70
	10,5	30	96	100
	10,5	50	97	100
1 : 1,5	10,5	30	99	100

При этом максимальное расхождение пероксидов происходит в первые 5 минут (рис.2).

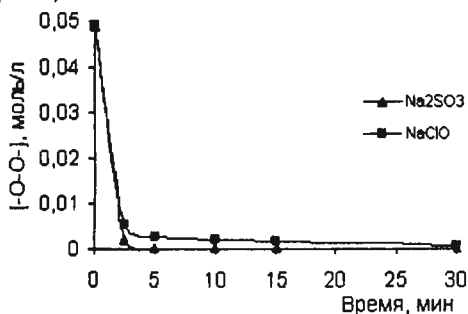


Рис.2 Кинетические кривые разложения пероксидов в среде сточных вод Н-130 в присутствии NaClO и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (мольное соотношение реагент : пероксиды = 1 : 1, t = 30°C, pH = 11,0)

Комбинированный метод разложения пероксидов был испытан в исследовательской лаборатории сточных вод Научно - Технического Центра ОАО «Нижнекамскнефтехим».

В таблице 5 приведены результаты испытания по разложению пероксидов в среде сточных вод. Биохимические исследования показали, что предварительная очистка от пероксидов способствует снижению токсичности стоков и позволяет сохранить окислительную активность микрофлоры. Лучшие показатели микробиологического анализа получены при обработке стоков на заключительном этапе сульфитом натрия.

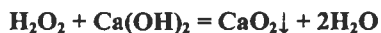
Таблица 5 – Результаты испытания комбинированного метода удаления пероксидов из сточных вод (данные лаборатории сточных вод НТЦ ОАО «НКНХ»)

Проба	Содержание пероксидов, % мас. (в расчете на активный кислород)			
	Исходный сток	Этап щелочного разложения	Этап обработки реагентами	
			NaClO	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Образец 1	0,93	0,072	0,0063	менее 0,001
Образец 2	1,02	0,092	0,0060	менее 0,001

## Получение пероксида кальция

Результатом предыдущих исследований стал эффективный метод очистки сточных вод производства СОП от пероксидных соединений, включающий разложение основного количества пероксидов щелочью (NaOH) на первом этапе и доочистку сульфитом натрия на втором. Однако при обработке стока предложенным методом теряется ценный компонент – пероксид водорода. В связи с этим была изучена возможность утилизации пероксида водорода на стадии щелочного разложения пероксидных соединений.

Известно, что при взаимодействии пероксида водорода с водными растворами, содержащими ионы металлов, в ряде случаев происходит образование пероксидов этих металлов. Так, при взаимодействии пероксида водорода с гидроксидом кальция образуется нерастворимый в воде пероксид кальция



Таким образом, используя сравнительно дешевый щелочной реагент можно совместить процесс освобождения сточных вод от пероксидов с получением полезного продукта - пероксида кальция, который имеет широкий спектр применения.

Промышленным методом получения пероксида кальция является метод прямого взаимодействия сухого гидроксида кальция с пероксидом водорода. Данный метод был использован и в нашей работе. Учитывая сложность раздельного определения концентрации пероксида водорода и гидропероксида этилбензола и, что основная масса пероксидов представлена пероксидом водорода, для простоты расчетов условно приняли, что в сточных водах присутствует только пероксид водорода.

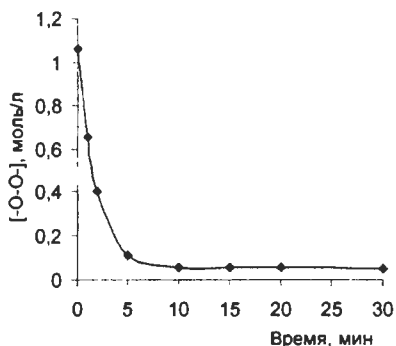


Рис. 3 Изменение концентрации пероксидных соединений во времени,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$

Целью данного этапа исследования было определить оптимальные условия получения пероксида кальция при сохранении высокой степени очистки стока от пероксидных соединений. Для этого изучено влияние мольного соотношения реагентов, температуры и начальной концентрации пероксидов в сточной воде.

Максимальная конверсия пероксидных соединений в стоке, при добавлении гидроксида кальция, достигается за 10 минут (рис.3)

Экспериментально установлено (табл. 6), что оптимальное мольное соотношение  $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O}_2$  отвечает значению 1,2:1, которому соответствуют максимальное содержание пероксида кальция в осадке 54,4% и низкая остаточная концентрация пероксидов в стоке 0,031 моль/л.

Таблица 6 – Влияние соотношения реагентов на показатели процесса  
 $[-\text{O}-\text{O}-]_0 = 1,06$  моль/л,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин.

Показатели	Мольное соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O}_2$						
	0,75	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0
Выход $\text{CaO}_2$ на поданный $\text{H}_2\text{O}_2$ , % мас.	28,7	44,0	59,6	66,1	74,9	77,6	79,2
Содержание $\text{CaO}_2$ в осадке, % мас.	44,6	49,2	54,4	47,7	42,2	34,1	27,2
Конверсия $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	91,2	95,9	97,1	97,1	97,0	97,2	97,2
$[-\text{O}-\text{O}-]_{\text{остат.}}$ , моль/л	0,093	0,043	0,031	0,031	0,031	0,030	0,030

При увеличении количества добавляемого гидроксида кальция выход  $\text{CaO}_2$  растет. Однако концентрация целевого продукта в осадке уменьшается в результате увеличения доли непревращенного гидроксида кальция.

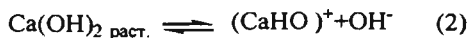
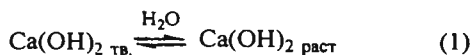
Увеличение мольного соотношения в пользу пероксида ведет к снижению выхода продукта и росту остаточной концентрации пероксидных соединений в сточной воде.

Существенное влияние на выход  $\text{CaO}_2$  оказывает температура (табл.7). С повышением температуры выход  $\text{CaO}_2$  заметно снижается, а конверсия пероксида водорода растет, обуславливая понижение остаточной концентрации пероксидных соединений в стоке. Вероятно, с ростом температуры меняется соотношение скоростей распада пероксида водорода и его расходования на образование  $\text{CaO}_2$ .

Таблица 7 – Влияние температуры на показатели процесса  
 $[-\text{O}-\text{O}-]_0 = 1,06$  моль/л,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,2 : 1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин.

Показатели	Температура, $^\circ\text{C}$							
	4	10	20	30	35	40	50	60
Выход $\text{CaO}_2$ на поданный $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	66,4	63,8	59,6	54,7	48,0	42,7	41,5	40,1
$[-\text{O}-\text{O}-]_{\text{остат.}}$ , моль/л	0,096	0,077	0,031	0,028	0,023	0,017	0,015	0,015

Лимитирующей стадией получения пероксида кальция является растворение гидроксида кальция в воде (реакции 1).



Образующийся по реакции 3 гидропероксид анион  $\text{HO}_2^-$  расходуется в двух параллельных реакциях: распада (реакция 4) и образования пероксида кальция (реакция 5).

С повышением температуры скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  растет, а скорость образования пероксида кальция снижается вследствие уменьшения растворимости  $\text{Ca(OH)}_2$ . При этом оптимальное соотношение выхода продукта и остаточной концентрации пероксидов, обеспечивается при температуре 20°C.

Существенное значение при получении пероксида кальция имеет концентрация пероксида водорода в реакционной среде. Учитывая, что низкая растворимость гидроксида кальция препятствует повышению степени полезного использования пероксида водорода, селективность процесса можно повысить, уменьшая концентрацию пероксида в реакционной смеси.

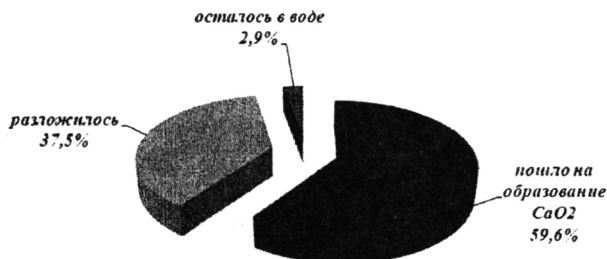
Нами исследована зависимость выхода пероксида кальция от концентрации пероксидов в сточной воде (табл. 8). Установлено, что уменьшение концентрации пероксидных соединений от 1,20 до 0,44 моль/л ведет к повышению выхода пероксида кальция с 54,6 до 71,7 % мас. Одновременно повышается его содержание в осадке от 49,2 до 64,9% и снижается доля щелочного распада пероксида водорода. Независимо от исходной концентрации пероксидов в стоке, их общая конверсия высока и составляет 94 - 97%.

Таблица 8 – Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  на показатели процесса  
 $\text{Ca(OH)}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,2 : 1$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 10$  мин.

Показатели	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , моль/л				
	0,44	0,56	0,79	1,06	1,20
Конверсия $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	94,1	95,0	96,2	97,1	97,5
$[-\text{O}-\text{O}-]_{\text{остат. в стоке}}$ , моль/л	0,026	0,028	0,030	0,031	0,03
Выход $\text{CaO}_2$ на поданный $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	71,7	66,7	62,3	59,6	54,6
Содержание $\text{CaO}_2$ в осадке, % мас.	64,9	60,3	56,7	54,4	49,2
*Доля щелочного распада $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	22,4	28,3	33,9	37,5	42,9
*Сухой осадок с 1 м <sup>3</sup> стока, кг	34,9	45,7	62,0	83,6	94,6

\*расчетные данные

Исследованиями установлено (рис.4), что большая часть пероксида водорода расходуется на образование пероксида кальция, другая распадается, а третья остается непревращенной. Относительная доля реакций образования  $\text{CaO}_2$  и разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  зависит от начальной концентрации пероксидов в стоке и температуры.



**Рис. 4** Расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  при взаимодействии с  $\text{Ca(OH)}_2$  в среде сточных вод.  
 $[\text{O-O}]_0 = 1,06$  моль/л,  $\text{Ca(OH)}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,2:1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин.

Оптимальными условиями получения пероксида кальция являются: молярное соотношение  $\text{Ca(OH)}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,2 : 1$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ , время реакции = 10 мин. Учитывая, что концентрация пероксидов в исследуемых стоках изменяется главным образом в пределах значений 0,7 – 1,0 моль/л, при промышленной реализации процесса следует ожидать образование сухого осадка в количестве 60-80 кг с 1 м<sup>3</sup> сточных вод с концентрацией  $\text{CaO}_2$  в осадке 54-58% мас.

### Синтез пероксида циклогексанола

При окислении циклогексанола (ЦГ) пероксидом водорода образуется ряд пероксидных производных (табл. 9). Эти соединения широко применяются для отверждения ненасыщенных полиэфиров.

**Таблица 9 –Пероксидные производные циклогексанола (литературные данные)**

Характеристика	I	II	III
Структурная формула			
Наименование пероксидной производной	1,1'-Дигидроксидициклогексилпероксид	1-Гидрокси-1'гидропероксидициклогексилпероксид	1,1'-Дигидропероксидициклогексилпероксид
О <sub>к<sub>т</sub></sub> , % мас	6,9	13,0	18,3
T <sub>пл</sub> , °C	68-70	76-78	80-82
Молярная масса	230	246	262
Кислотность среды, з-экв/л	0 (pH=7)	0,08 – 0,64	0,8 – 3,2
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]:[ЦГ]	1:2	1:1	1,5:1
Время реакции, ч	10-11	1	1

Соединение I получают в нейтральной среде, II в слабокислой, III в сильноокислой среде в присутствии минеральных кислот: серной, азотной или соляной.

Синтез пероксида циклогексанона (ПЦГ) проводили при температуре 20°C. Результаты опытов приведены в таблице 10.

Установлено, что с увеличением мольного отношения в пользу циклогексанона, растет конверсия пероксида водорода. При этом максимальная степень превращения пероксида водорода в каждом отдельном опыте достигается в течение двух часов.

Таблица 10 – Влияние соотношения реагентов на конверсию  $H_2O_2$  и характеристики продукта ( $[I-O-O]_0 = 1,0$  моль/л,  $pH = 2,7$ ,  $t = 20^\circ C$ ,  $\tau = 2$  час)

№	$[H_2O_2]:[ЦГ]$	Конверсия $H_2O_2$ , %	Показатели ПЦГ		
			$O_{акт}$ , %	$T_{пл.}$ , °C	Моляр. масса
1	1,0:1,0	30,3	$6,9 \pm 0,1$	$69 \pm 1,0$	$230 \pm 1,5$
2	1,0:1,2	41,5			
3	1,0:1,4	49,6			
4	1,0:1,6	51,7			
5	1,0:1,8	57,9			
6	1,0:2,0	73,2			
7	1,0:3,0	77,4			

В пределах отношений  $H_2O_2:ЦГ$  от 1:1 до 1:2 получается твердый кристаллический продукт, легко отделяемый от реакционной смеси. Дальнейшее повышение доли циклогексанона в смеси приводит к образованию маслянистого продукта, получаемого в результате растворения пероксида циклогексанона в избытке циклогексанона.

Независимо от мольного соотношения реагентов, продукт взаимодействия циклогексанона и  $H_2O_2$  имел близкие значения показателей по содержанию активного кислорода -  $O_{акт}$ , температуре плавления -  $T_{пл}$  и молярной массе, которые совпадали с показателями соединения I (табл. 9).

Методом ИК-спектроскопии получено подтверждение, что на основе сточной воды синтезирован продукт - 1,1'-дигидроксидициклогексилпероксид.

Согласно литературным данным, его получают строго в условиях нейтральной среды при продолжительности синтеза 10-11 часов и мольном соотношении реагентов  $H_2O_2:ЦГ = 1:2$ .

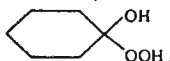
Синтезированный нами продукт получен в условиях кислой среды и при продолжительности синтеза 2 часа. Для выяснения причин того, что в различных условиях проведения синтеза получается один и тот же продукт, нами исследовано влияние примесей, содержащихся в сточной воде на синтез пероксида циклогексанона. Состав примесей сточной воды приведен в табл. 11.

Влияние отдельных компонентов проверяли на искусственных смесях.

Таблица 11 – Состав примесей стока Н-130

Примеси	% мас.
Окись пропилена	0,1
Муравьиная кислота	0,75
Метилэтилкетон	0,26
Уксусная кислота	0,68
Пропионовая кислота	0,13
Пропиленгликоль	0,3
Фенол	Следы
Этилбензол	0,07
Метилфенилкарбинол	0,28
Ацетофенон	0,19
Бензойная кислота	0,12
Неидентифицированные примеси	0,13

Известно, что первичным продуктом взаимодействия циклогексанона с  $\text{H}_2\text{O}_2$  является 1-оксикиклогексилперекись



В зависимости от pH среды, создаваемой минеральными кислотами этот продукт может превращаться в другие перекисные производные циклогексанона. В нейтральной среде при взаимодействии с циклогексаноном образуется 1,1'-Дигидроксициклогексилпероксид, в слабокислой среде - 1-Гидрокси-1'-гидропероксициклогексилпероксид и в сильно кислой среде - 1,1'-дигидропероксициклогексилпероксид.

Известно, что синтез пероксидных производных циклогексанона с большей пероксидацией протекает с участием ионов водорода  $\text{H}^+$ . В связи с этим органические кислоты, содержащиеся в стоке, имея низкую степень диссоциации, не могут выступать в роли источника протонов для получения производных циклогексанона с высоким содержанием пероксидных групп, хотя и создают требуемую кислотность среды (0,15-0,31 г-экв/л), необходимую для их получения.

Концентрация добавок соответствовала их концентрации в сточной воде.

Исследованиями установлено, что примеси нейтрального характера не влияют на ход синтеза пероксида циклогексанона. Существенное влияние на скорость и глубину превращения пероксида водорода оказывают муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты (рис. 5). Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, что органические кислоты в пределах их концентраций в сточной воде влияют на кинетику процесса, но не влияют на структуру получаемого ПЦГ. В то время как минеральные кислоты влияют и на кинетику и на строение пероксида циклогексанона.

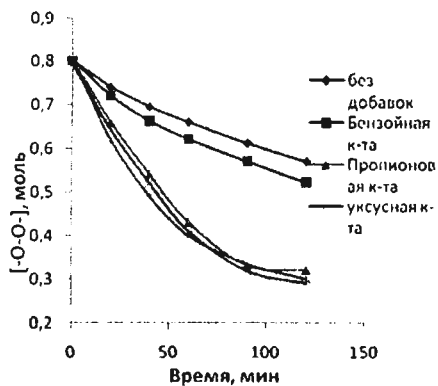


Рис. 5 Влияние кислот на конверсию пероксида (модельная реакция)  
 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{ЦГ}=1:2$ ,  $t=20^\circ\text{C}$



Увеличение скорости образования пероксида циклогексанона в присутствии органических кислот можно объяснить предполагая, что органические кислоты взаимодействуют с циклогексаноном, образуя водородные связи, которые ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, облегчая присоединение пероксида водорода к связи  $C=O$ .

Специально проведенное исследование методом ИК-спектроскопии подтвердило вероятность образования водородных связей между циклогексаноном и органическими кислотами.

Представляло интерес определить минимальную концентрацию пероксидов, достаточную для проведения синтеза, и влияние концентрации пероксидов на выход пероксида циклогексанона.

Исследованы 5 образцов сточных вод. Результаты исследования приведены в таблице 12.

**Таблица 12 - Влияние концентрации пероксидов в сточной воде на выход ПЦГ**  
( $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $[-OO-]:[ЦГ] = 1:2$ ,  $\tau = 2$  часа)

Показатели	[-O-O-], моль/л				
	0,73	0,8	0,98	1,18	1,41
Кислотность среды, г-экв/л	0,15	0,21	0,25	0,29	0,31
Выход продукта, % от теоретического	-	56,6	68,8	69,7	70,3
Содержание $O_{акт}$ , %	-	6,8	6,8	6,9	7,0
*Выход ПЦГ, кг с $1\text{ м}^3$ стока	-	104,1	153,5	187,2	225,7
Вид продукта	в виде масла	кристал- лический	кристал- лический	кристал- лический	кристал- лический

Эксперимент показал, что на сточной воде, содержащей наименьшую концентрацию пероксидов в данной серии (0,73 моль/л), получается продукт в виде масла не кристаллизующийся продолжительное время.

Сточные воды с концентрацией пероксидов 0,8 моль/л и более пригодны для синтеза пероксида циклогексанона. Установлено, что выход продукта растет с повышением концентрации пероксидов. Максимальный выход ПЦГ достигает 70%. Расчетами установлено, что с  $1\text{ м}^3$  стока содержащего 0,8-1,4 моль/л пероксидов можно получить от 104 до 225 кг ПЦГ. Для практической реализации можно рекомендовать использование сточных вод с концентрацией пероксидов 1,0 моль/л и более.

Экспериментально установлено, что стоки с концентрацией пероксидов менее 0,8 моль/л можно концентрировать до содержания пероксидных соединений 1,9 моль/л, а концентраты использовать для синтеза пероксида циклогексанона. Эффективным методом концентрирования является перегонка под вакуумом (25 мм.рт.ст.  $t=25-40^\circ\text{C}$ ).

## Глава 4. Технологическая часть.

В главе проведен оценочный расчет количества тепла, выделяющегося в результате протекания экзотермических реакций разложения пероксидных соединений в среде сточных вод и получения пероксидов кальция и циклогексанона на основе пероксидсодержащих стоков.

На основании полученных данных по оптимальным условиям проведения изучаемых процессов и результатов тепловых расчетов составлены принципиальные технологические схемы разложения пероксидов и синтеза пероксида кальция и пероксида циклогексанона. Схемы приведены на рис.6-8.

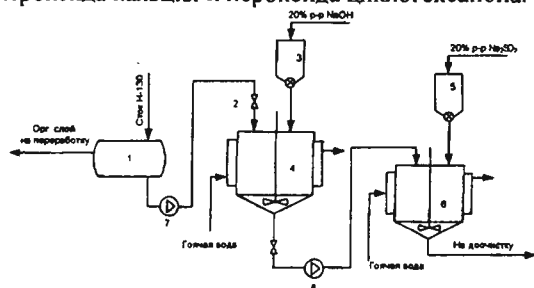


Рис. 6 Принципиальная технологическая схема разложения пероксидов  
1—отстойник-усреднитель, 2—регулируемый клапан, 3,5—емкость для жидкого реагента, 4,6—реактор разложения пероксидов, 7,8—насосы

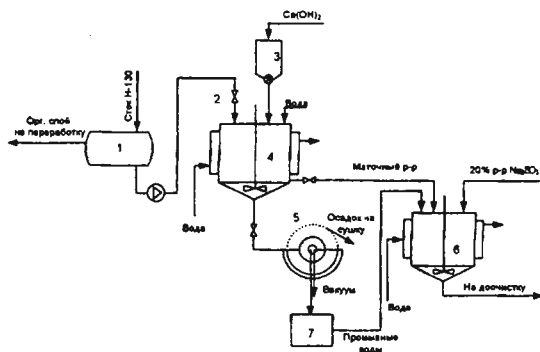


Рис. 7 Принципиальная технологическая схема получения пероксида кальция  
1—отстойник-усреднитель, 2—кран-дозатор сточной воды, 3—бункер, 4,6—реактор, 5—барабанный вакуум-фильтр, 7—сборник промывных вод

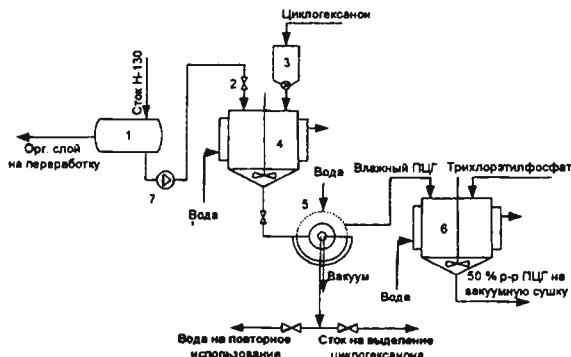


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема получения пероксида циклогексанона  
1—отстойник-усреднитель, 2—кран-дозатор сточной воды, 3—емкость с регулируемым клапаном, 4—реактор, 5—барабанный вакуумфильтр, 6—смеситель,

## Выводы и рекомендации по работе:

1. Разработаны процессы переработки пероксидсодержащих сточных вод производства СОП, позволяющие удалять пероксидные примеси до уровня их остаточных концентраций в воде допустимого для направления стоков на биологическую очистку и утилизировать пероксид водорода путем получения на его основе пероксидов кальция и циклогексанона.

2. Обоснован двухстадийный способ удаления пероксидных соединений из сточных вод, включающий обработку стока гидроксидом натрия на первом этапе и сульфитом натрия на втором. Найдены оптимальные условия, необходимые для достижения уровня остаточных концентраций пероксидов в воде, удовлетворяющего требованиям биологической очистки.

3. Замена гидроксида натрия гидроксидом кальция на стадии щелочного разложения пероксидов позволяет сохранить высокую степень освобождения стока от пероксидов и получить ценный продукт пероксид кальция. Для синтеза пероксида кальция предпочтительно использовать стоки с концентрацией пероксидов от 0,6 до 1,0 моль/л, что позволяет получить с 1 м<sup>3</sup> сточных вод 45-80 кг сухого продукта с концентрацией CaO<sub>2</sub> 54-60 % мас.

4. Обоснована возможность применения сточных вод Н-130 в качестве источника пероксида водорода для синтеза 1,1'-дигидроксидициклогексил-пероксида.

5. Изучено влияние основных сопутствующих примесей сточных вод на процесс получения пероксида циклогексанона. Установлено, что существенное влияние оказывают низкомолекулярные органические кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая. Увеличение скорости образования пероксида циклогексанона в присутствии органических кислот вызвано взаимодействием кислот с циклогексаном с образованием водородных связей. Установлено, что с 1 м<sup>3</sup> стока содержащего 0,8-1,4 моль/л пероксидов получается от 104 до 225 кг пероксида циклогексанона. Для практической реализации целесообразно использование сточных вод с концентрацией пероксидов 1,0 моль/л и выше.

6. Показано, что до 70% пероксида водорода утилизируется из сточных вод при синтезе пероксида циклогексанона и до 60% при получении пероксида кальция.

7. Установлено, что стоки с концентрацией пероксидов недостаточной для получения пероксида циклогексанона (менее 0,8 моль/л) можно концентрировать до содержания пероксидных соединений 1,9 моль/л, а концентраты использовать для синтеза пероксида циклогексанона. Эффективным методом концентрирования является перегонка под вакуумом (25 мм.рт.ст. t=25-40°C).

### Основные публикации по теме диссертации

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК для размещения результатов диссертационных работ:

1. Гайфуллин Р.А. Регенеративные методы в процессе очистки сточных вод / Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиدي // Вестник Казанского технологического университета. 2008.- №4. С. 59-65

2. Гайфуллин Р.А. Очистка сточных вод от перекисных соединений. Сообщение 1. Разложение пероксидов в щелочной среде/ Р.А. Гайфулли, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиدي // Вестник Казанского технологического университета. 2008.- №6. С. 84-88

3. Гайфуллин Р.А. Очистка сточных вод от перекисных соединений. Сообщение 2. Реагентная очистка/ Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиدي // Вестник Казанского технологического университета. 2008.- №6. С. 89-93.

4. Гайфуллин А.А. Очистка сточных вод от перекисных соединений. Сообщение 3. Утилизация пероксида водорода/ А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиدي // Вестник Казанского технологического университета. 2010.- №1. С. 238-243.

5. Гайфуллин А.А. Способ удаления перекисных примесей из сточных вод нефтехимических производств / А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Р.Р.Шарифуллин, Х.Э. Харлампиدي // Экспозиция Нефть Газ 2011.- №1. С.43 - 45.

Статьи в журналах и сборниках научных трудов

6. Бочкова С.А. Каталитическое разложение пероксидов в сточных водах химических производств /С.А. Бочкова, Р.А. Гайфуллин //Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Перспектива – 2002. – В 5 томах. – Нальчик: Каб-Балк. ун-т., 2002. С.7 – 10.

7. Гайфуллин А.А. Утилизация сточных вод, содержащих пероксиды /А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди, Р.А. Гайфуллин // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. 2004. №8.- Ч.VI, С.117-118.

8. Преображенская Т.Н. Разложение перекисных соединений в среде щелочных сточных вод /Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди //Материалы Межрегиональной научно-практической конференции «Инновационные процессы в области образования, науки и производства» Нижнекамск. 2004. Т.1.- С. 198-201,

9. Гайфуллин А.А. Снижение токсичности промышленных сточных вод. Правовые и инженерные вопросы промышленной безопасности, охрана труда и экологии/А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.М. Петров, Х.Э. Харлампиди, Р.А. Гайфуллин // Сборник научных статей и сообщений КГТУ. 2004. С.145-152

10. Гайфуллин Р.А. Очистка сточных вод, образующихся при окислении этилбензола, с применением регенеративных методов /Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампики // Деп. в ВИНТИ № 1295-И2006. 2006.- 7 с.

11. Гайфуллин А.А. Реагентная очистка щелочных стоков от пероксидов. /А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, М.В. Николаева //Материалы III-й Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Экология-2006) В 2-х т. - Уфа: типография НИИ БЖД РБ. 2006. Т.2. - С.68-72.

12. Гайфуллин А.А. Очистка сточных вод от пероксидов /А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампики //Материалы II Межрегиональная конференция «Промышленная экология и безопасность» Казань. 2007. С. 48-49.

13. Гайфуллин А.А. Утилизация ценных компонентов сточных вод /А.А. Гайфуллин, Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампики //Материалы XII Международная научно-практическая конференция «Экономика природопользования и природоохраны» Пенза 2009. С.68-70.

#### Тезисы докладов

14. Гайфуллин Р.А. Очистка сточных вод от перекисных соединений/ Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампики // Тезисы докладов VII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Екатеринбург 2004. С. 312

15. Преображенская Т.Н. Экстракция органических соединений из сточных вод производства стирола растворителями разных классов/ Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампики, Р.А. Гайфуллин //III Международной конференции «Экстракция органических соединений» Каталог докладов. Воронеж. 2005. С. 166.

16. Гайфуллин Р.А. Очистка сточных вод с применением регенеративных методов/ Р.А. Гайфуллин, Л.Р. Ахметова //Конференция молодых ученых по нефтехимии. Тезисы докладов. Звенигород. 2006 г. С. 40.

17. Николаева М.В. Реагентная очистка сточных вод от перекисных соединений /М.В. Николаева, Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская // Конференция молодых ученых по нефтехимии. Тезисы докладов. Звенигород. 2006 г. С. 77.

18. Харлампики Х.Э. Научные основы и технологические приемы утилизации отходов нефтехимических производств /Х.Э. Харлампики, А.А. Гайфуллин, Р.А. Гайфуллин //Тезисы II научно-практической конференции «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов» Санкт-Петербург. 2009. С. 75-78.

Заказ № 88

Тираж 100 экз.

---

Офсетная лаборатория КГТУ  
420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68



10-